



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 4133—2015

玩具材料中邻苯二甲酸酯增塑剂的测定 方法 液相色谱质谱联用法

Determination of phthalate plasticizers in toys—LC-MS/MS method

2015-02-09 发布

2015-09-01 实施

中 华 人 民 共 和 国
国家质量监督检验检疫总局 发 布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位：中华人民共和国上海出入境检验检疫局、中华人民共和国江苏出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：于文佳、卫碧文、郑翊、李敬。

玩具材料中邻苯二甲酸酯增塑剂的测定

方法 液相色谱质谱联用法

1 范围

本标准规定了玩具材料中聚合物材质、纺织物和油漆涂层中 DBP、BBP、DEHP、DNOP、DINP 和 DIDP 6 种邻苯二甲酸酯增塑剂的液相色谱/质谱测定方法。

本标准适用于聚合物材质、纺织物和油漆涂层玩具材料中上述 6 种邻苯二甲酸酯增塑剂测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 22048 玩具及儿童用品 聚氯乙烯塑料中邻苯二甲酸酯增塑剂的测定

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(ISO 3696)

3 方法提要

用二氯甲烷在索氏(Soxhlet)抽提器或者溶剂萃取器中对试样中的 DBP、BBP、DEHP、DNOP、DINP 和 DIDP 6 种邻苯二甲酸酯增塑剂进行提取,提取液定容后,用液相色谱-质谱/质谱(LC-MS/MS)测定,外标法定量。

4 试剂和材料

除非另有说明,所用试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1 二氯甲烷:色谱纯。

4.2 甲醇:色谱纯。

4.3 乙酸铵。

4.4 甲酸。

4.5 10 mmol/L 乙酸铵溶液(含 0.2%甲酸):称取 0.770 g 乙酸铵(4.3),取 2 mL 甲酸,用水溶解并定容至 1 000 mL。

4.6 邻苯二甲酸酯标准品:纯度均不低于 95%,参见附录 A。

4.7 标准储备溶液:分别准确称取适量的邻苯二甲酸酯标准品(4.6),用二氯甲烷(4.1)配制成 DBP、BBP、DEHP、DNOP、DINP 和 DIDP 浓度均为 5 g/L 的混合标准储备溶液。宜在 0℃~4℃冰箱中保存,有效期 6 个月。

4.8 标准工作溶液:采用逐级稀释的方法配制 DBP、BBP、DEHP、DNOP、DINP 和 DIDP 浓度从 0.1 mg/L 到 5 mg/L 的其中一级或者几级混合标准工作溶液。宜在 0℃~4℃冰箱中保存,有效期 3 个月。

4.9 固相萃取柱(SPE):硅胶填料 500 mg,柱管体积 6 mL,或相当者。

4.10 有机系微孔滤膜:孔径 0.22 μm。

5 仪器和设备

- 5.1 液相色谱-串联质谱仪(LC-MS/MS):配电喷雾离子源。
- 5.2 天平:感量为 0.1 mg。
- 5.3 旋转蒸发器。
- 5.4 索氏抽提器:150 mL,参见附录 B。
- 5.5 溶剂萃取器(又称脂肪抽提器):参见附录 B。
- 5.6 破碎设备:低温冷冻研磨仪、金属切割机、电锯、刮刀、剪刀等。
- 5.7 微量取液器。

6 分析步骤

6.1 试样制备

6.1.1 聚合物材质

用破碎设备(5.6)将样品制成不超过 5 mm×5 mm 的碎片,混匀。准确称取 1 g(精确至 1 mg)试料两份(供平行测定用)。

6.1.2 纺织物

用剪刀将样品剪碎至不超过 5 mm×5 mm 的碎片,混匀。准确称取 1 g(精确至 1 mg)试料两份(供平行测定用)。

6.1.3 油漆涂层

利用刮刀刮取玩具上的粉末涂层,混匀。准确称取 1 g(精确至 1 mg)试料两份(供平行测定用)。

6.1.4 其他材料

参考 6.1.1、6.1.2、6.1.3 的方法获取玩具上的测试部分。

6.2 空白试验

除了不加试料,其他按 6.3~6.4 进行检测。

6.3 提取

6.3.1 方法 A

试料提取过程参见 GB/T 22048。

试样溶液用二氯甲烷定容至 25 mL,试液经有机系微孔滤膜(4.10)过滤后,供 LC-MS/MS(5.1)测定。

6.3.2 方法 B

试料提取过程参见 GB/T 22048。

试样溶液液用二氯甲烷定容至 25 mL,试液经有机系微孔滤膜(4.10)过滤后,供 LC-MS/MS(5.1)测定。

6.4 测定

6.4.1 液相色谱-质谱/质谱工作条件

6.4.1.1 由于测试结果取决于所使用的仪器,因此不可能给出色谱分析的通用参数,设定的参数应保证测定时,被测组分与其他组分能够得到有效的分离。以下参数可供参考,具体实例可参见附录 C。

6.4.1.2 液相色谱条件:

- a) 色谱柱: C₁₈(100 mm×2.1 mm),或相当者;
- b) 流动相: 甲醇(A), 10 mmol/L 乙酸铵(含 0.2% 甲酸)溶液(B);
- c) 流速: 0.2 mL/min;
- d) 柱温: 25.0 ℃;
- e) 进样量: 2 μL;
- f) 梯度洗脱程序参见附录 C。

6.4.1.3 质谱条件:

- a) 离子源: 电喷雾离子化离子源(ESI);
- b) 扫描方式: 正离子;
- c) 监测方式: 多反应监测;
- d) 其他条件参见附录 C。

6.4.2 定性分析

按照上述条件测定样品和标准品,样品中待测物质质谱峰的保留时间与标准品对应的保留时间偏差在±2.5%之内;且样品谱图中被测组分监测离子的相对丰度与浓度接近的标准溶液谱图中对应的监测离子的相对丰度进行比较,相对丰度允许偏差不超过表 1 规定的范围,则可判定为样品中存在对应的被测物。

表 1 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度/%	>50	>20~50	>10~20	≤10
允许的相对偏差/%	±20	±25	±30	±50

6.4.3 定量分析

根据试样中被测物含量的情况,选定浓度相近的标准工作溶液(4.8),按 6.4.1 相同条件,分别对标准工作溶液和试样溶液等体积参插进样测定。工作液和样液中待测物的响应值均应在仪器线性响应范围内。如果含量超过标准曲线范围,应用二氯甲烷稀释到合适浓度后再进行分析。

本标准采用外标法对邻苯二甲酸酯进行定量分析。采用多反应监测模式,在色谱图中选取适当的定量选择离子(参见图 C.1)进行峰面积积分,按式(1)计算样品中每种邻苯二甲酸酯的含量。

7 结果计算

测定结果按式(1)计算:

$$X = \frac{(c_i - c_0) \times V \times f}{m} \dots\dots\dots (1)$$

SN/T 4133—2015

式中：

X ——试样中被测邻苯二甲酸酯的含量，单位为毫克每千克(mg/kg)；

c_i ——试样的测试溶液中被测邻苯二甲酸酯浓度值，单位为毫克每升(mg/L)；

c_0 ——空白液中被测邻苯二甲酸酯的浓度值，单位为毫克每升(mg/L)；

V ——定容体积，单位为毫升(mL)；

f ——稀释倍数；

m ——样品称样质量，单位为克(g)。

计算结果表示到个位数。

8 测定低限、回收率和精密度

8.1 测定低限

本方法对 DBP、BBP、DEHP、DNOP、DINP 和 DIDP 共 6 种邻苯二甲酸酯增塑剂含量的测定低限均为 0.1 mg/kg。

8.2 回收率

本标准的 6 种邻苯二甲酸酯增塑剂的回收率为 85%~115%。

8.3 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的 20%，以 95%的置信度为前提。

9 测试报告

测试报告应至少包括以下内容：

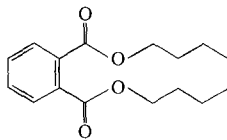
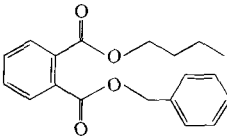
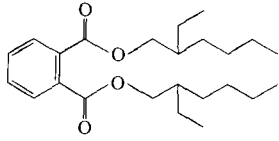
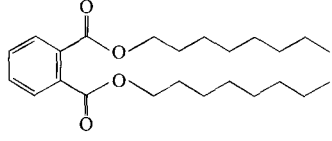
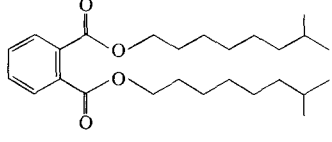
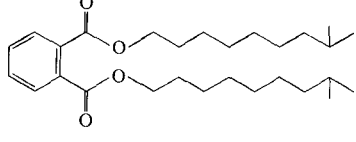
- a) 样品的来源及描述；
- b) 本标准的编号(包括年号)；
- c) 提取方法：方法 A 或方法 B；
- d) 测试结果：报告平行样的算术平均值；
- e) 与本标准的任何偏离；
- f) 在测试中观察到的异常现象；
- g) 测试日期。

附 录 A
(规范性附录)

本标准检测的 6 种邻苯二甲酸酯

6 种邻苯二甲酸酯的信息如表 A.1 所示。

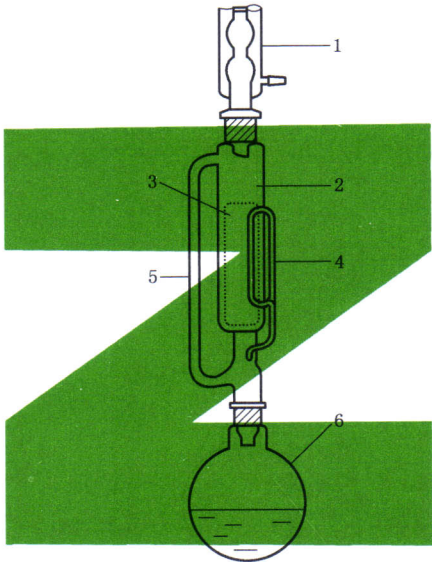
表 A.1 6 种邻苯二甲酸酯的信息

序号	邻苯二甲酸酯名称	英文名称(缩写)	CAS No.	化学结构式 ^a	化学分子式
1	邻苯二甲酸二丁酯	Dibutyl phthalate (DBP)	84-74-2		C ₁₆ H ₂₂ O ₄
2	邻苯二甲酸丁苄酯	Benzyl butyl phthalate(BBP)	85-68-7		C ₁₉ H ₂₀ O ₄
3	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	Bis(2-ethylhexyl) phthalate(DEHP)	117-81-7		C ₂₄ H ₃₈ O ₄
4	邻苯二甲酸二正辛酯	Di- <i>n</i> -octyl phthalate(DNOP)	117-84-0		C ₂₄ H ₃₈ O ₄
5	邻苯二甲酸二异壬酯	Di-iso-nonyl phthalate(DINP)	28553-12-0 ^b		C ₂₆ H ₄₂ O ₄
			68515-48-0 ^c		
6	邻苯二甲酸二异癸酯	Di-iso-decyl phthalate(DIDP)	26761-40-0 ^d		C ₂₈ H ₄₆ O ₄
			68515-49-1 ^e		
<p>^a DINP 和 DIDP 的化学结构式只是它们各自的同分异构体中的一种。</p> <p>^b CAS No.28553-12-0 是邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)一类同分异构体的混合物,此物质适宜作标准品。</p> <p>^c CAS No.68515-48-0 是邻苯二甲酸酯的混合物,含有三类同分异构体:邻苯二甲酸二异辛酯(DIOP),邻苯二甲酸二异壬酯(DINP),邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP),其中,主要成分是 DINP。</p> <p>^d CAS No.26761-40-0 是邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)一类同分异构体的混合物,此物质适宜作标准品。</p> <p>^e CAS No.68515-48-0 是邻苯二甲酸酯的混合物,含有三类同分异构体:邻苯二甲酸二异壬酯(DINP),邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP),邻苯二甲酸二异十一酯(DIUP),其中,主要成分是 DIDP。</p>					

附录 B
(资料性附录)

索氏抽提器和溶剂萃取器的装置图

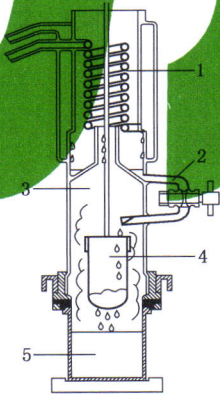
索氏抽提器和溶剂萃取器的装置图见图 B.1 和图 B.2。



说明：
1——冷凝器；
2——提取器；
3——样品纸筒；

4——虹吸管；
5——连接管；
6——网底烧瓶。

图 B.1 索氏抽提器装置图



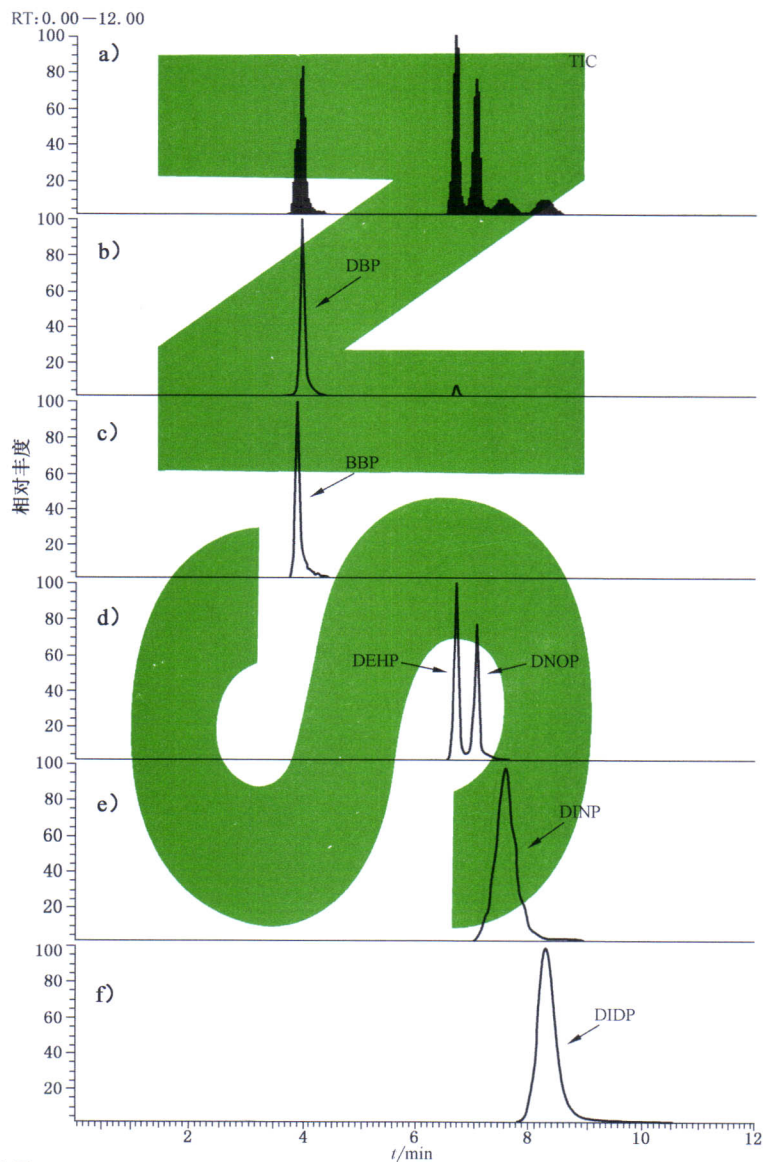
说明：
1——冷凝器；
2——回流管；
3——萃取器；
4——样品纸筒；
5——萃取瓶。

图 B.2 溶剂萃取器装置图

附录 C
(资料性附录)

6 种邻苯二甲酸酯的测定示例

可测定增塑剂的 LC-MS/MS 有很多种型号,以下仅以某型号的 LC-MS/MS 为例提供参考,其他型号的 LC-MS/MS 的工作条件可以根据各自仪器的具体情况而定。在下述测定工作条件下,LC-MS/MS 多反应监测色谱图见图 C.1。



- a) 总离子流色谱图;
- b) DBP 离子流色谱图;
- c) BBP 离子流色谱图;
- d) DEHP 和 DNOP 离子流色谱图;
- e) DINP 离子流色谱图;
- f) DIDP 离子流色谱图。

图 C.1 6 种邻苯二甲酸酯增塑剂的多反应监测离子流色谱图

液相色谱条件:

- a) 色谱柱:Hypersil GOLD C₁₈(100 mm×2.1 mm,1.9 μm);
- b) 流动相:甲醇(A),10 mmol/L 乙酸铵(含 0.2%甲酸)溶液(B);
- c) 流速:0.2 mL/min;
- d) 柱温:25.0 ℃;
- e) 进样量:2 μL;
- f) 梯度洗脱程序见表 C.1;
- g) 保留时间:DBP、BBP、DEHP、DNOP、DINP 和 DIDP 分别为 3.90 min、4.00 min、6.68 min、7.04 min、7.52 min 和 8.25 min。

表 C.1 6 种邻苯二甲酸酯 LC 分离的梯度洗脱程序

时间/min	流动相比例/%	
	流动相 A	流动相 B
0.0	70	30
2.5	98	2
9.0	98	2
9.1	70	30
12.0	70	30

质谱条件:

- a) 离子源:电喷雾离子化离子源(ESI);
- b) 扫描方式:正离子;
- c) 喷雾电压:4 000 V;
- d) 鞘气压力:241.32 kPa;
- e) 辅助气压力:68.95 kPa;
- f) 毛细管温度:350 ℃;
- g) 监测方式:多反应监测;
- h) 其他条件参见表 C.2。

表 C.2 监测母离子、碎片离子、锥孔电压、碰撞气能量等质谱参数条件

化合物	监测母离子(<i>m/z</i>)	碎片离子(<i>m/z</i>)	锥孔电压/V	碰撞气能量(CE)
DBP	279.1	149.0*	61	15
		205.1	61	5
		121.1	61	35
BBP	313.1	149.0*	65	13
		205.1	65	5
		91.2	65	31
DEHP	391.2	149.0*	64	25
		121.0	64	36
		166.8	64	11
		278.9	64	5

表 C.2 (续)

化合物	监测母离子(m/z)	碎片离子(m/z)	锥孔电压/V	碰撞气能量(CE)
DNOP	391.2	149.0 *	64	25
		113.3	64	9
		121.0	64	36
		166.8	64	11
		278.9	64	5
DINP	419.2	149.0 *	77	31
		127.2	77	11
		85.2	77	19
DIDP	447.2	141.2 *	77	13
		149.0	77	31
		289.2	77	7
* 定量离子。				